

ENGLISH ABSTRACT FOR JP6065473

2 / 2 PLUSPAT - QUESTEL-ORBIT

Patent Number :

JP6065473 A 19940308 [JP06065473]

Title :

(A) FILLER FOR OPTICALLY FUNCTIONAL ELEMENT SEALING RESIN AND RESIN COMPOSITION USING THE SAME

Patent Assignee :

(A) DENKI KAGAKU KOGYO KK

Patent Assignee :

(A) DENKI KAGAKU KOGYO KK

Inventor(s) :

(A) KAWASAKI TAKU; OBATA MASAOKI

Application Nbr :

JP22032992 19920819 [1992JP-0220329]

Priority Details :

JP22032992 19920819 [1992JP-0220329]

Intl Patent Class :(A) C08K-003/40 C08L-063/00 C08L-063/00 H01L-023/29 H01L-023/31
H01L-031/02 H01L-033/00 H01S-003/18**IPC Advanced All :**C08K-003/40 [2006-01 A - I R M EP]; C08L-063/00 [2006-01 A - I R M EP];
H01L-023/29 [2006-01 A - I R M EP]; H01L-023/31 [2006-01 A - I R M EP];
H01L-031/02 [2006-01 A - I R M EP]; H01L-033/00 [2006-01 A - I R M EP]**IPC Core All :**C08K-003/00 [2006 C - I R M EP]; C08L-063/00 [2006 C - I R M EP];
H01L-023/28 [2006 C - I R M EP]; H01L-031/02 [2006 C - I R M EP];
H01L-033/00 [2006 C - I R M EP]**FI-Terms :**C08K3/40; C08L63/00 NKV; C08L63/00 NKX; H01L23/30 F; H01L31/02 B;
H01L33/00 N; H01S3/18; C08L63/00 C; H01S5/00**F-Terms (File forming terms) :**5F088 AA01; 5F088 BA11; 5F088 BA18; 5F088 JA06; 5F088 JA20; 5F073 FA29;
5F073 EA28; 4J002 CD05.W; 4J002 CD06.W; 4J002 CD02.W; 4J002 CD08.W;
4J002 CD13.W; 4J002 CD12.W; 4J002 CC04.X; 4J002 CC05.X; 4J002 FD14.X;
4J002 DL00.6; 4J002 FD01.6; 4J002 EL13.7; 4J002 FD14.7; 4J002 GJ02;
5F041 AA41; 5F041 CA36; 5F041 DA42; 5F041 DA44; 5F041 DA59; 5F041 FF01;
5F041 FF11; 4M109 AA01; 4M109 CA01; 4M109 CA21; 4M109 EA03; 4M109 EA04;
4M109 EB02; 4M109 EB03; 4M109 EB04; 4M109 EB12; 4M109 EC11; 4M109 GA01**Publication Stage :**

(A) Doc. Laid open to publ. Inspec.

Abstract :

PURPOSE: To obtain a filler suitable for a resin composition for sealing an optically functional element, having high light transmission properties and low thermal stress.

CONSTITUTION: This filler for optically functional element sealing resin comprises glass particles consisting essentially of SiO(sub 2), CaO and Al(sub 2)O(sub 3) and has ≥ 1.50 refractive index. The resin composition for sealing an optically functional element comprises a transparent epoxy resin, a curing agent of the epoxy resin and this filler.

COPYRIGHT: (C)1994, JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-65473

(43)公開日 平成6年(1994)3月8日

(51)Int.Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 63/00	N K X	8830-4 J		
	N K V	8830-4 J		
C 0 8 K 3/40		8617-4M	H 0 1 L 23/ 30	F
		7210-4M	31/ 02	B
審査請求 未請求 請求項の数 2(全 7 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願平4-220329	(71)出願人	000003296 電気化学工業株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号
(22)出願日	平成4年(1992)8月19日	(72)発明者	川崎 卓 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社大牟田工場内
		(72)発明者	小畑 正明 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社大牟田工場内

(54)【発明の名称】 光機能素子封止樹脂用充填材及びそれを用いた樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 高透過性かつ低熱応力性であり、光機能素子封止用樹脂組成物に適した充填材の提供。

【構成】 SiO_2 、 CaO 及び Al_2O_3 を主成分としてなり、屈折率が1.50以上のガラス粒子からなることを特徴とする光機能素子封止樹脂用充填材。及び透明エポキシ樹脂、エポキシ樹脂の硬化剤及び上記充填材を含有してなることを特徴とする光機能素子封止用樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 SiO_2 、 CaO 及び Al_2O_3 を主成分としてなり、屈折率が1.50以上のガラス粒子からなることを特徴とする光機能素子封止樹脂用充填材。

【請求項2】 透明エポキシ樹脂、エポキシ樹脂の硬化剤及び請求項1記載の充填材を含有してなることを特徴とする光機能素子封止樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光機能素子封止樹脂用充填材及びそれを用いた樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、発光ダイオード(LED)、レーザーダイオード(LD)、フォトダイオード等の光機能素子は、 GaAs 、 InP を初めとする化合物半導体により構成されており、機械的、熱的、電気的衝撃や雰囲気変化に対して非常に敏感であるため、容易に損傷してしまう欠点がある。これを解決するために、透明エポキシ樹脂等の樹脂で素子を封止することが行われている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】近年、LEDは、自動車用ハイマウントストップランプや各種の表示板等として屋外で使用されており、輝度の増大にともなう発熱量の増加や、外気温の変化など、従来よりも温度差の大きい熱的に厳しい環境下で使用されつつある。このため、透明エポキシ樹脂単味による封止では、温度差による大きな熱応力が生じてしまい、断線等素子の損傷が生じやすくなっている。そこで、透明エポキシ樹脂に、熱膨張率が小さく、屈折率が1.53以上のシリカチタニアガラスを配合し、熱応力を緩和し光の透過率を低下させないようにすることの提案がある(特開平3-232370号公報)。

【0004】しかしながら、シリカチタニアガラスは、近紫外域に TiO_2 に由来する吸収帯が存在するため、淡黄色に着色しており、このため特に青色系統の短波長光の透過率が低くなる。また、通常のガラス同様の熔融法でそれを製造すると、高温下で Ti^{4+} よりも低価数の Ti^{3+} の安定性が増し、冷却後もこの Ti^{3+} が一部残留するためにガラスが青色に着色しやすいという問題がある。それを防止するには、ゾルゲル法など比較的低温の製造プロセスの適用が有効であるが、金属アルコキシド等の高価な原料が必要となり、製造コストが著しく高くなる問題があった。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記問題点を解消するものであって、 SiO_2 、 CaO 及び Al_2O_3 を主成分としてなり、屈折率が1.50以上のガラス粒子からなることを特徴とする光機能素子封止樹脂用充填材、及び透明エポキシ樹脂、透明エポキシ樹脂の硬化剤及び上記充填材を含有してなることを特徴とする光機

能素子封止樹脂組成物である。

【0006】以下、さらに詳しく本発明について説明すると、まず、本発明の充填材はガラス質であるということである。結晶質であると、屈折率に異方性が生じてエポキシ樹脂との屈折率と一致させることができなくなり、光の透過率が低下してしまう。ここで、「ガラス質」とは、X線回折分析で回折線が認められないことをいう。

【0007】本発明の充填材の主要構成成分は、二酸化珪素(SiO_2)、酸化カルシウム(CaO)及び酸化アルミニウム(Al_2O_3)である。 SiO_2 はガラスの骨格を形成する成分、 CaO はガラス化範囲を広げ結晶質の生成を抑える成分、 Al_2O_3 はガラスの屈折率を増大させ透明エポキシ樹脂のそれと一致させる成分である。本発明の充填材の主要成分を上記3成分とすることにより、比較的容易に結晶質生成の抑制や高屈折率化が可能となる。しかも、これらの原料は入手が容易であることから製造コストが低くなる。

【0008】本発明においては、上記3成分からなるガラスの屈折率は、1.50以上好ましくは1.53～1.65である。屈折率が1.50未満であるとエポキシ樹脂のそれと一致しなくなる。屈折率は、主に Al_2O_3 成分の割合によって調節することができ、その割合が大きくなるほど屈折率が高くなる。

【0009】本発明の充填材の好ましい組成範囲は、図1に示される曲線で囲まれた範囲内である。これ以外の範囲にあつては、結晶質が含まれて屈折率に異方性が生じたり屈折率が1.50未満となってしまう。なお、図1において、点A～点Kの化学組成(重量%)は表1のとおりである。

【0010】

【表1】

点	SiO_2	CaO	Al_2O_3
A	98	1	1
B	40	59	1
C	35	55	10
D	10	65	25
E	1	62	37
F	1	57	42
G	5	50	45
H	20	35	45
I	40	20	40
J	70	5	25
K	89	1	10

【0011】本発明の充填材には、3成分の化学組成が図1に示す範囲を保持するかぎり、酸化ほう素(B_2O_3)及／又は酸化マグネシウム(MgO)を10重量%

まで含ませることができる。

【0012】本発明の充填材の最大粒径は、1mm以下好ましくは0.1mm以下である。粒径が小さいほど注型時に素子のボンディングワイヤ等を傷つけたり破損させたりすることを少なくすることができるが、トランスファー成型時のゲート詰りを考慮した場合、最大粒径は500 μ m以下好ましくは149 μ m以下特に74 μ m以下である。

【0013】本発明の充填材の製造方法については、特に制限はない。例えば、原料調合、熔融（ガラス化）、粉碎、分級の各工程からなる一般的なガラス粉末の製造方法を採用することができる。

【0014】原料としては、SiO₂供給源として珪石、珪砂等、CaO供給源として石灰石、消石灰、生石灰等、Al₂O₃供給源としてアルミナ、水酸化アルミニウム等、また、SiO₂とAl₂O₃の同時供給源としてカオリン、カイアナイト、ムライト等を用いることができる。さらには微量成分のB₂O₃供給源としてほう酸等、MgO供給源としてドロマイト、マグネシア、炭酸マグネシウム等を用いることができる。

【0015】これらの原料は、ガラス化後に目的の組成が得られるように所定量計量し振動ミル等で混合する。それを温度1400～1800℃程度で加熱熔融後冷却してガラス化し、得られたインゴットを粉碎して本発明の充填材とする。

【0016】本発明の充填材の粒子形状は、破碎状、球状、角取り状のいずれであってもよい。樹脂組成物の注型時の流動性を改善したり、粉碎時に生じる粒子内部の微小な亀裂をなくして光の散乱を防止し透過率をさらに向上させるためには、球状が望ましい。

【0017】ここで、「球状」とは、表面に凹凸がなく、粒子の投影図における（短径）／（長径）が0.8以上であるものをいい、それは、上記破碎状充填材を酸素ガスに分散させ、この酸素ガスとプロパン等の可燃ガスとにより形成させた火炎中で熔融・球状化し、捕集・分級することによって得ることができる。

【0018】本発明の充填材が使用される樹脂としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、脂環型エポキシ樹脂、複素環型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジリアミン型エポキシ樹脂、ハロゲン化エポキシ樹脂などのエポキシ樹脂が一般的であるが、中でも透明エポキシ樹脂が最適である。

【0019】エポキシ樹脂の硬化剤としては、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等のフェノール系硬化剤、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルヘキサヒドロフタル酸等の酸無水物系硬化剤等をあげることができる。その使用量は、エポキシ樹脂100重量部に対し10～120重量部が好ましい。

【0020】本発明の充填材の上記エポキシ樹脂組成物の含有率は、10～97重量%好ましくは20～90重量%である。充填材の含有率が10重量%未満であると、樹脂組成物の成形性は優れるが、熱応力が大きくなり耐熱衝撃性や耐湿信頼性が低下する。一方、97重量%を越えると、樹脂組成物の成形性が損われ、未充填部やポイドが発生し、電気絶縁性や信頼性が損われる。

【0021】

【実施例】以下、実施例、比較例、参考例をあげてさらに具体的に本発明を説明する。

【0022】実施例1～5 比較例1～3

表2～3に示す原料の所定量を振動ミルで混合した後、その約100グラムを白金ルツボにいれ、電気炉を用いて、大気中、表2～3に示す温度まで昇温し、その温度で5時間保持した後室温まで放冷した。保持時間の5時間は、原料の熔融、融液中の泡の消失、融液の均質化等が充分行われる時間である。

【0023】取得物の外観観察を行ってからそれを振動ミルで粉碎し、X線回折分析及び光源にナトリウムランプを用いた液浸法による波長589.29nmでの屈折率（nD）を25℃で測定した。

【0024】さらに、珪素、カルシウム、アルミニウム、ほう素及びマグネシウムをICP（高周波プラズマ発光分光分析）法により、また、酸素を酸素／窒素同時分析計（LECO社製商品名「TC-136」）を用いて測定し、取得物の化学分析を行った。それらの結果を表2～3に示す。

【0025】実施例6

実施例3の粉碎物を分級し、最大粒径74 μ m、平均粒径25 μ mのガラス粒子を得た。これを酸素ガスとプロパンガスとにより形成させた温度1900℃の火炎中に供給した。火炎を通過したチャンバー下部における捕集物を顕微鏡観察したところ、（短径）／（長径）が0.9の球状粒子であった。

【0026】上記実施例1～6及び比較例1～3の取得物を分級し、表2～3に示す最大粒径と平均粒径を有する充填材とした。

【0027】次いで、上記充填材の性能を評価するため、透明液状エポキシ樹脂、エポキシ樹脂の硬化剤及び硬化促進剤の種類と配合割合を種々変化させ、上記充填材の屈折率との差が±0.001以下である樹脂原料組成物を調合した。

【0028】なお、比較例1及び3については、その充填材の屈折率に幅があるので、その平均値に対する差が±0.001以下である樹脂原料組成物を調合した。また、比較例2については、屈折率が小さすぎてその差が±0.001以下である樹脂原料組成物を調合することができないので、屈折率が1.50である樹脂原料組成物を調合した。

【0029】上記樹脂原料組成物の屈折率（nD）は、

金型を用いて正三角柱のプリズム型を成型し、温度120℃で24時間保持して硬化させて得られたプリズムを用い、最小偏角法により波長589.29nmにおける屈折率(nD)を測定することによって求めた。

【0030】実施例3の配合例を示せば、透明液状エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製商品名「エピコート827」）50重量部、エポキシ樹脂の硬化剤（4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸）50重量部及び硬化促進剤（2-エチル-4-メチルイミダゾール）0.5重量部であり、この樹脂原料組成物の屈折率(nD)は1.5428である。この樹脂原料組成物100重量部に対して充填材100重量部混合して樹脂組成物とした。

【0031】上記樹脂組成物を金型に注型し、温度120℃で24時間保持して硬化させた後冷却・離型して厚さ1mmの固形物を得た。この固形物の波長400nm、600nm及び800nmにおける透過率を分光光度計を用いて測定した。その結果をそれぞれ T_{400} 、 T_{600} 及び T_{800} として表2～3に示す。

【0032】参考例1

テトラエトキシシラン100重量部にエタノール30重量部と1重量%塩酸水溶液8重量部を添加して十分に攪

拌した。これにテトラエチルオルトチタナート29重量部を徐々に添加して原料溶液を調製した後、水35重量部を加えて攪拌し、テトラエトキシシランとテトラエチルオルトチタナートを加水分解・重縮合させてゾルを得た。

【0033】これをガラス容器に入れ、容器の開口部をアルミ箔で覆って密閉した後、80℃で2日間保持してゲル化、熟成を行って湿潤ゲル体を得た。その後、アルミ箔の覆いに直径約1mmの孔を数個あけ、80℃で5日間保持した後、150℃まで4日間かけて徐々に昇温し、150℃に達した後1日間保持して乾燥ゲル体を製造した。

【0034】この乾燥ゲル体を室温から1050℃まで20℃/時の割合で徐々に昇温し、1050℃に達してから2時間保持後室温まで冷却した。取得物の特性を表3に示す。それを粉砕・分級して最大粒径74 μ m、平均粒径18 μ mのガラス粒子からなる充填材とした。それを用いて実施例と同様にして樹脂組成物を製造し透過率を測定した。その結果を表3に示す。

【0035】

【表2】

	原 料	配合 (%)	保 持 温 (°C)	外 観	X 線 回 折	屈 折 率	化学組成 (%)	粒 径 (μm)		充 填 材 (%)	透 過 率 (%)		
								最 大	平 均		T ₄₀₀	T ₆₀₀	T ₈₀₀
実 施 例	1	珪石 35 石灰石 31 水酸化アルミニウム 27 マグネシウム 7	1600	無色透明	回折線なし	1.574	SiO ₂ 45 CaO 23 Al ₂ O ₃ 23 MgO 9	74	15	20	87	89	90
	2	珪石 40 消石灰 26 カルシウム 34	1400	無色透明	回折線なし	1.546	SiO ₂ 63 CaO 22 Al ₂ O ₃ 15	99	25	40	85	88	89
	3	珪砂 50 生石灰 40 アルミナ 10	1500	無色透明	回折線なし	1.543	SiO ₂ 50 CaO 40 Al ₂ O ₃ 10	74	20	50	85	87	88
	4	珪砂 8 消石灰 39 カルシウム 46 ほう酸 7	1600	無色透明	回折線なし	1.621	SiO ₂ 29 CaO 33 Al ₂ O ₃ 33 B ₂ O ₃ 5	49	10	70	82	84	86
	5	珪砂 6 石灰石 64 アライト 30	1700	無色透明	回折線なし	1.598	SiO ₂ 20 CaO 50 Al ₂ O ₃ 30	59	12	60	83	85	87
	6	実施例3の取得物を 火炎で溶融		無色透明球状	回折線なし	1.543	SiO ₂ 51 CaO 39 Al ₂ O ₃ 10	80	20	30	89	91	92

【0036】

【例3】

	原 料	配合 (%)	保 持 温 (°C)	外 観	X 線 回 折	屈 折 率	化学組成 (%)	粒 径 (μm)		充 填 材 (%)	透 過 率 (%)		
								最大	平均		T ₄₀₀	T ₈₀₀	T ₈₀₀
1	珪石 石灰石 炭酸 マグネシウム	2 14 76 8	1700	白色 不 透 明	ムライ トの回 折線	1.528 ～ 1.635	SiO ₂ CaO Al ₂ O ₃ MgO	48 9 38 5	12	20	46	50	52
2	珪石 石灰 生石灰 マグネシウム	35 60 5	1800	無色 透 明	回折線 な し	1.489	SiO ₂ CaO Al ₂ O ₃	35 60 5	15	50	50	53	55
3	石灰石 マグネシウム	35 65	1700	白色 不 透 明	α-Al ₂ O ₃ の 回折線	1.678 ～ 1.771	SiO ₂ CaO Al ₂ O ₃	23 22 55	18	30	42	45	48
1	テトラエチル シリケート と チタナ 酸		シリケート の製造	淡黄 色 透 明	回折線 な し	1.543	SiO ₂ TiO ₂	78 22	18	50	65	84	85
比 較 例													
											参 考 例		

【0037】実施例7

実施例3で得られた樹脂組成物に、GaAlAs赤色LED素子を浸して注型法により成型した後、温度120℃で24時間保持して硬化させ、100個のLED素子を封止した。これらのLED素子の全てに対し、-50～100℃の急冷・急加熱を100回繰り返すを行い、その後通電して点灯させた。この時、点灯しなかった素子

の数を不良率(%)として測定したところ、0%であった。

【0038】参考例2

実施例7において、封止材として充填材を含まない樹脂原料組成物を用いたこと以外は同様にして不良率を求めたところ、26%であった。

【0039】

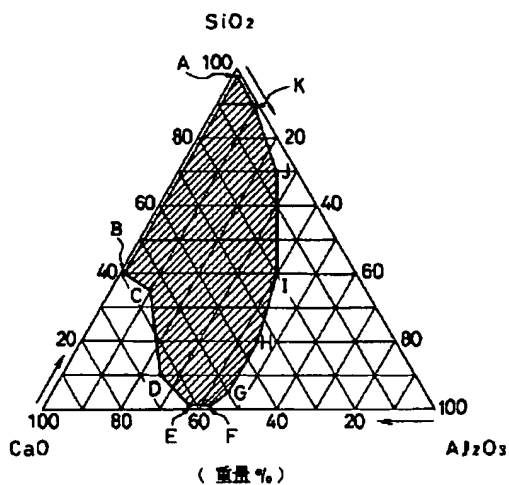
【発明の効果】本発明の光機能素子封止樹脂用充填材を使用した樹脂組成物は、高透過性かつ低熱応力性あるもので、発光ダイオード（LED）、レーザーダイオード（LD）、フォトダイオード等の光機能素子の損傷低減

効果が大きく、生産性向上に大きく寄与する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の好適な充填材の SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 の組成範囲を示す三角図である。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵

H 0 1 L 23/29

23/31

31/02

33/00

H 0 1 S 3/18

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

N 7514-4M